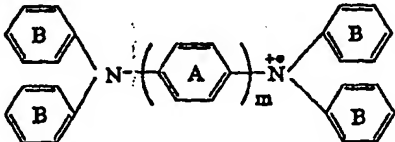
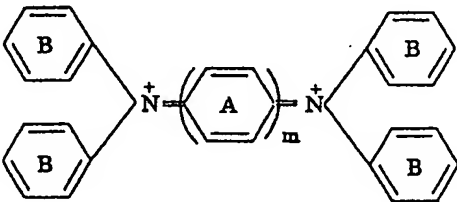


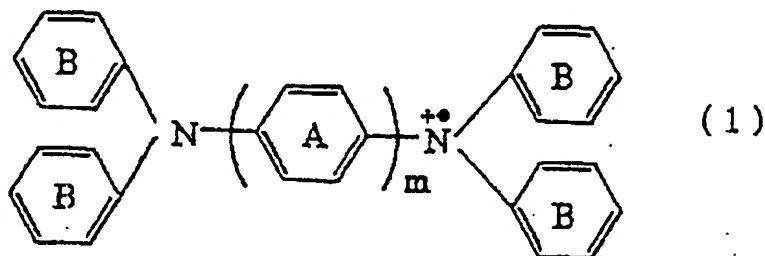


(51) 国際特許分類6 C07C 255/24, 255/61, C09B 55/00, 57/00, C09K 3/00, 15/22, B41M 5/26, G02B 5/22, G11B 7/24	A1	(11) 国際公開番号 WO99/67200 (43) 国際公開日 1999年12月29日 (29.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03289 (22) 国際出願日 1999年6月21日 (21.06.99) (30) 優先権データ 特願平10/176061 1998年6月23日 (23.06.98) JP 特願平10/184765 1998年6月30日 (30.06.98) JP 特願平10/349093 1998年12月8日 (08.12.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 北山靖之 (KITAYAMA, Yasuyuki)[JP/JP] 〒330-0835 埼玉県大宮市北袋町2-336-409 Saitama, (JP) 池田征明 (IKEDA, Masaaki)[JP/JP] 〒174-0041 東京都板橋区舟渡2-4-3-901 Tokyo, (JP) 大西正男 (OHNISHI, Marao)[JP/JP] 〒330-0835 埼玉県大宮市北袋町2-336-309 Saitama, (JP)		(74) 代理人 弁理士 佐伯憲生 (SAEKI, Norio) 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: AMMINIUM SALT OR DIIMMONIUM SALT COMPOUNDS AND USE THEREOF (54) 発明の名称 アミニウム塩又はジイモニウム塩化合物及びその用途 <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>(1)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(2)</p> </div> </div> <div style="margin-top: 20px;"> <p>(57) Abstract</p> <p>The following amminium salt or diimmonium salt compounds which are appropriate for light recording media being excellent in record reproduction characteristics and storage stability, infrared cut filters being highly tolerant against light and heat, etc. The above compounds are amminium salt or diimmonium salt compounds consisting of an amminium cation represented by general formula (1), or a diimmonium cation represented by general formula (2), with an anion. In the above formulae, m is an integer of 1 or 2; and optionally substituted amino groups are attached respectively to the 4-positions of four phenyl groups B's bonded to two nitrogen atoms (quaternary nitrogen atoms in formula (2)) bonded to the ring A wherein at least one of these four amino groups is substituted by cyanoalkyl.</p> </div>		

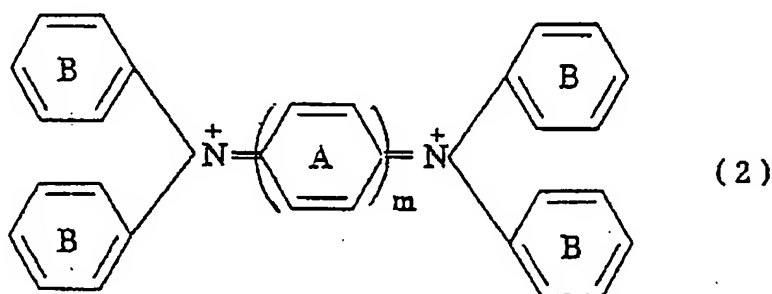
(57)要約

本発明は記録再生特性および保存安定性のよい光記録媒体及び耐光性、耐熱性に優れた赤外線カットフィルター等の用途に適する下記のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物及びその用途に関する。

該化合物は、下記式(1)のアミニウムカチオン



又は下記式(2)のジイモニウムカチオン



(上記式中、mは1又は2の整数であり、環Aに結合した2つの窒素原子(式(2)では4級窒素原子)に結合する4つのフェニル基Bのそれぞれの4位に、置換基を有していてもよいアミノ基が結合しており、該4つのアミノ基の少なくとも1つが、置換基として、シアノアルキル基を有する。)

とアニオンからなるアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BH	バーレーン	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

アミニウム塩又はジイモニウム塩化合物及びその用途

技術分野

本発明は赤外領域に吸収を有するアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物、それを含む成形体、特に光記録媒体及び赤外線カットフィルター等に関する。

背景技術

従来、赤外線吸収剤であるアミニウム塩又はジイモニウム塩は、断熱フィルム及びサングラス等に広く利用されている。しかし、光や製造時における加熱処理などにより劣化が起こり、色素自体の耐熱性及び耐光性が問題となっている。また、有機色素を含有する光記録媒体、特に1回のみ記録可能なCD-R、DVD-R等の光ディスク及び光カード等に利用する色素として、シアニン系色素等の有機色素が種々提案されているが、一般に、熱及び光に対して、それらの色素が変化しやすい等の原因から記録再生特性および保存安定性が低下するという問題があった。更に赤外線カットフィルターや熱線遮断フィルムについては、色素の耐熱性、耐光性、赤外線吸収率、可視光透過率等の点で、満足する色素は提供されていなかった。

このような問題の解決を目的とする手段として、すでに特公平6-26028、特開平1-99885等に記載の如く、アミニウム塩、ジイモニウム塩等を添加することが知られているが、耐熱性及び耐光性が未だ十分でなく、さらなる改善が望まれている。本発明はこの様な状況に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、従来のものよりも耐熱性及び耐光性の優れたアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物、更に該化合物を用いた成形体特に、耐光性、繰返し耐久性のある光記録媒体、耐熱性及び耐光性の優れた赤外線カットフィルターを提供することにある。

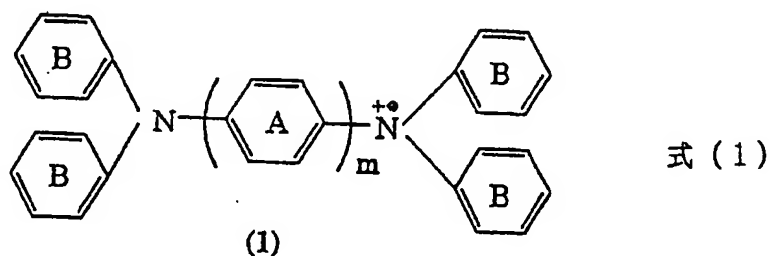
発明の開示

本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意努力した結果、シアノ置換アルキル基を有するアミノ基が置換基として導入された特定のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物が耐熱性及び耐光性に優れていることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

(1) アミニウムカチオン又はジイモニウムカチオンとアニオンとからなる塩において、

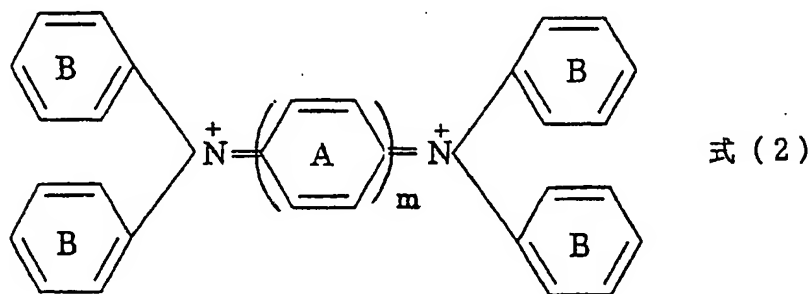
アミニウムカチオンが下記式(1)



(上記式中、mは1又は2の整数である。)

で示される骨格構造を有し、また

ジイモニウムカチオンが下記式が下記式(2)



(上記式中、mは1又は2の整数である。)

で示される骨格構造を有し、かつ

式(1)及び式(2)において、環Aに結合した2つの窒素原子(式(2)では4級窒素原子)に結合する4つのフェニル基Bのそれぞれの4位に、置換基を有

していてもよいアミノ基が結合しており、該4つのアミノ基の少なくとも1つが、置換基として、シアノアルキル基を有することを特徴とするアミニウムカチオン又はジイモニウムカチオンであるアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。

(2) シアノアルキル基がシアノ(C1~C5)アルキル基である上記(1)に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。

(3) 4つのアミノ基の全てにシアノアルキル基が結合している上記(1)又は(2)に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。

(4) シアノアルキル基が結合しているアミノ基がジ(シアノアルキル)アミノ基である上記(3)に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。

(5) シアノアルキル基がシアノプロピル基である上記(4)に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。

(6) 上記(1)ないし(5)のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を含む成形体。

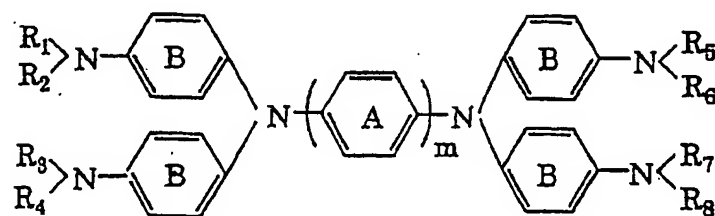
(7) 上記(1)ないし(5)のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を記録層に含有することを特徴とする光記録媒体。

(8) 上記(1)ないし(5)のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を含有する層を有する赤外線カットフィルター。

(9) 上記(1)ないし(5)のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を有効成分とする赤外線吸収剤。

(10) 上記(1)ないし(5)のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を有効成分とする色素の変質防止剤に関する。

(11) 下記式(6)



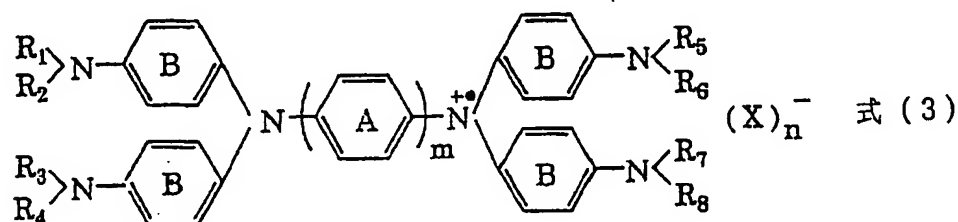
式(6)

(式中、環A、Bは更に1ないし4個の置換基を有していても良いベンゼン環を示し、 $R_1 \sim R_8$ は水素原子又は炭素数1から8のアルキル基であり、その少なくとも1つはシアノ置換アルキル基である。 m は1又は2の整数である。) で表される、N, N, N', N' -テトラキス(アミノフェニル) - p - フェニレンジアミンのシアノアルキル置換体。

発明を実施するための最良の形態

本発明を詳細に説明する。

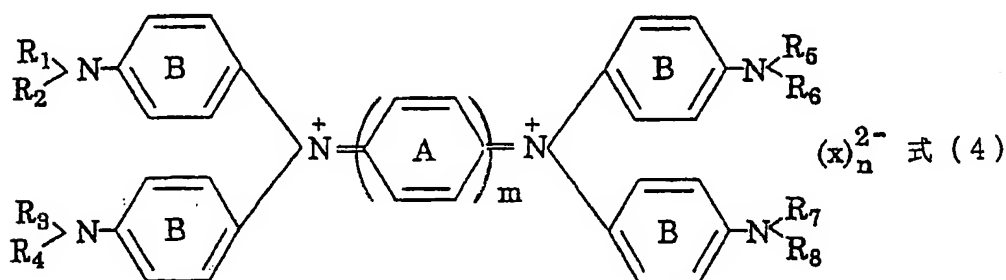
本発明のアミニウム塩は、アミニウムカチオンと対イオンとしてのアニオンとの塩であり、アミニウムカチオンとして、上記式(1)で示される骨格構造を有し、2つの4級窒素に結合する4つのフェニル基のそれぞれの4位に、置換基を有していてもよい、アミノ基が結合しており、該4つのアミノ基の少なくとも1つが、置換基として、シアノ置換アルキル基を有することを特徴とする。このようなアミニウム塩の例を化学式で示すと下記式(3)の通りである。



式(3)において、 m は1又は2の整数であり、環A、Bはそれぞれ更に1ないし4個の置換基を有していても良い。 $R_1 \sim R_8$ は水素原子又は炭素数1から8の置換基であり、その少なくとも1つはシアノ置換アルキル基である。また、 X は陰イオンであり、 n は1又は1/2である。 $R_1 \sim R_8$ において、シアノ置換アルキル基以外の基が全て炭素数1から8のアルキル基である場合が好ましい。

本発明のジイモニウム塩化合物は、ジイモニウムカチオンと対イオンとしての

アニオンとの塩であり、ジイモニウムカチオンとして、上記式(2)で示される骨格構造を有し、2つの4級窒素に結合する4つのフェニル基のそれぞれの4位に、置換基を有していてもよい、アミノ基が結合しており、該4つのアミノ基の少なくとも1つが、置換基として、シアノ置換アルキル基を有することを特徴とする。このようなジイモニウム塩化合物の代表例を化学式で示すと下記の通りである。



(上記式中、mは1又は2の整数である。)

式(4)において、環A、Bは更に1ないし4個の置換基を有していても良い。R₁～R₈は水素原子又は炭素数1から8のアルキル基であり、その少なくとも1つはシアノ置換アルキル基である。また、Xは陰イオンであり、nは1又は2の整数である。R₁～R₈において、シアノ置換アルキル基以外の基が全て炭素数1から8のアルキル基である場合が好ましい。

式(3)及び式(4)において環Aには1～4個の置換基を有していても、いなくても良い。結合しうる置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、低級アルキル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC1～C5のアルコキシ基が挙げられ、低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基等のC1～C5のアルキル基が挙げられる。Aが置換基を有していないか、ハロゲン原子(特に塩素原子、臭素原子)、メチル基又はシアノ基で置換されているものが好ましい。置換基を2個有する場合、式(3)の化合物においては、その置換位置はA環上の窒素原子の結合を1位としたとき(2, 5)位が好ましい。

又環Bに前記アミノ基以外の置換しうる置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、低級アルキル基があげられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。又、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC1～C5のアルコキシ基が挙げられ、更に低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基等のC1～C5のアルキル基が挙げられる。

R₁～R₈におけるアルキル基は、少なくとも1つはシアノ置換アルキル基であり、残りはシアノ基又は他の置換基を有してもよい炭素数1～8(C1～C8)のアルキル基である。アルキル部分は直鎖状あるいは分岐鎖状のいずれでもよい。また、それぞれ同じであっても異なっても良い。シアノ置換アルキル基の具体例としては、例えばシアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、4-シアノブチル基、3-シアノブチル基、2-シアノブチル基、5-シアノペンチル基、4-シアノペンチル基、3-シアノペンチル基、2-シアノペンチル基、6-シアノヘキシル基、5-シアノヘキシル基、4-シアノヘキシル基、3-シアノヘキシル基、2-シアノヘキシル基等のシアノ置換(C1～C8)アルキル基が挙げられ、アルキル部分の炭素数が2～5のものが好ましい。更に好ましいものとしてはシアノプロピル基が挙げられる。R₁～R₈におけるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ter-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。

Xは1価の陰イオン又は2価の陰イオンである。式(3)においてはXが1価の陰イオンの場合nは1であり、2価の陰イオンの場合nは1/2である。式(4)においてはXが1価の陰イオンの場合nは2であり、2価の陰イオンの場合nは1である。1価の陰イオンとしては、例えば有機酸1価アニオン、無機1価アニオン等が挙げられる。有機酸1価アニオンとしては、例えば酢酸イオン、乳酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオン、

シュウ酸イオン、コハク酸イオン、ステアリン酸イオン等の有機カルボン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ナフタレンモノスルホン酸イオン、クロロベンゼンスルホン酸イオン、ニトロベンゼンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等の有機スルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ブチルトリフェニルホウ酸イオン等の有機ホウ酸イオン等があげられる。好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン等のハロゲンアルキルスルホン酸イオンもしくはアルキルアールスルホン酸イオンが挙げられ、これらの基におけるアルキル基としては炭素数1ないし8のアルキル基、好ましくは炭素数1ないし5の低級アルキル基が好ましい。これらの陰イオンのうち、好ましいものとしては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン等が挙げられる。

無機1価アニオンとしては、例えばフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等のハロゲンイオン、チオシアン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、過塩素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、硝酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、チタン酸イオン、バナジン酸イオン、リン酸イオン、ホウ酸イオン等があげられ、好ましいものとしては、過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン等があげられる。これらの無機陰イオンのうち、特に好ましいものとしては、例えば過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン等が挙げられる。

2価の陰イオンとしては、下記する有機酸の2価のイオン等が挙げられる。

即ち、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸、R酸、G酸、H酸、ベンゾイルH酸、p-クロルベンゾイルH酸、p-トルエンスルホン酸、クロルH酸、ク

ロルアセチルH酸、メタニル γ 酸、6-スルホナフチル- γ 酸、C酸、 ϵ 酸、p-トルエンスルホンニルR酸、ナフタリン-1, 6-ジスルホン酸、1-ナフトール-4, 8-ジスルホン酸、等のナフタレンジスルホン酸誘導体、カルボニルJ酸、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、ジJ酸、ナフトール酸、ナフタリン-2, 3-ジカルボン酸、ジフェン酸、スチルベン-4, 4'-ジカルボン酸、6-スルホ-2-オキシ-3-ナフトエ酸、アントラキノ-1, 8-ジスルホン酸、1, 6-ジアミノアントラキノ-2, 7-ジスルホン酸、2-(4-スルホフェニル)-6-アミノベンゾトリアゾール-5-スルホン酸、6-(3-メチル-5-ピラゾロニル)-ナフタレン-1, 3-ジスルホン酸、1-ナフトール-6-(4-アミノ-3-スルホ)アニリノ-3-スルホン酸等の有機酸の2価イオンが挙げられる。好ましいものとしてはナフタレンジスルホン酸類、例えばナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、R酸等の2価イオンが挙げられる。

式(1)及び(2)における環A、環B、X、mの好ましい組み合わせは、例えばmが1又は2、環Aが無置換であり、又はハロゲン、C1~C5アルキル基、C1~C5アルコキシ基もしくはシアノ基で置換され、環Bが無置換であり、R1~R8がいずれもシアノ(C2~C5)アルキル基、特に3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基、Xが例えば過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸等が挙げられる。

次に、本発明の一般式(3)で示されるアミニウム塩の具体例を表1~3に示す。表1~3中、1, 5-NpSは1, 5-ナフタレンジスルホン酸、TsOはトルエンスルホン酸イオンを表す。また、mが1で、Aが無置換である場合には「4H」と、mが2で、Aが無置換である場合には「8H」と、R1~R8が全

てシアノエチル基 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) である場合には「4 (EtCN, EtCN)」と、また $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ のうち、例えば1つが n -ブチル基で残りがシアノプロピル基 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) である場合には「3 (n -PrCN, n -PrCN) (n -PrCN, n -Bu)」等と簡略して表記する。また、表3中Aの行における(2,5)はA環上の窒素原子の結合位置を1位としたときの置換位置を示す。

表 1

NO. m	A	(R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R 8)	X	n
1 1	4H	4(n -PrCN, n -PrCN)	SbF_6	1
2 1	4H	4(n -PrCN, n -PrCN)	ClO_4	1
3 1	4H	4(n -PrCN, n -PrCN)	TsO	1
4 1	4H	4(n -PrCN, n -PrCN)	PF_6	1
5 1	4H	4(n -PrCN, n -PrCN)	BF_4	1
6 1	4H	4(n -PrCN, n -PrCN)	1,5-NpS	1/2
7 1	4H	4(EtCN,EtCN)	SbF_6	1
8 1	4H	4(EtCN,EtCN)	ClO_4	1
9 1	4H	4(n -BuCN, n -BuCN)	SbF_6	1
10 1	4H	4(n -BuCN, n -BuCN)	ClO_4	1
11 1	4H	4(n -BuCN, n -BuCN)	1,5-NpS	1/2
12 1	4H	3(n -PrCN, n -PrCN)(n -PrCN, n -Bu)	SbF_6	1

表 2

NO. m	A	(R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R 8)	X	n
13 1	4H	3(n -PrCN, n -PrCN)(n -PrCN, n -Bu)	ClO_4	1
14 1	4H	3(n -Bu, n -Bu)(n -Bu, n -PrCN)	SbF_6	1
15 1	4H	3(n -Bu, n -Bu)(n -Bu, n -PrCN)	ClO_4	1
16 1	4H	3(n -Bu, n -Bu)(n -Bu, n -BuCN)	SbF_6	1

17	1	4H	3(n-Bu,n-Bu)(n-Bu,n-BuCN)	ClO ₄	1
18	1	Cl	4(n-PrCN,n-PrCN)	SbF ₆	1
19	1	Cl	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	1
20	1	Cl	4(n-PrCN,n-PrCN)	1,5-NpS	1/2
21	1	Cl	4(EtCN,EtCN)	ClO ₄	1
22	1	Cl	4(n-BuCN,n-BuCN)	SbF ₆	1
23	1	Cl	4(n-BuCN,n-BuCN)	ClO ₄	1
24	1	Cl	4(n-BuCN,n-BuCN)	1,5-NpS	1/2

表 3

NO.	m	A	(R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R 8)	X	n
25	1	Cl	3(n-PrCN,n-PrCN)(n-PrCN,n-Bu)	ClO ₄	1
26	1	Cl	3(n-Bu,n-Bu)(n-Bu,n-PrCN)	SbF ₆	1
27	1	Cl	3(n-Bu,n-Bu)(n-Bu,n-BuCN)	ClO ₄	1
28	1	2Br	4(n-PrCN,n-PrCN)	SbF ₆	1
29	1	2Br	4(n-BuCN,n-BuCN)	SbF ₆	1
30	1	CH ₃	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	1
31	1	CH ₃	4(n-BuCN,n-BuCN)	ClO ₄	1
32	1	CH ₃ O	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	1
33	1	4F	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	1
34	1	CN	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	1
35	2	8H	4(n-PrCN,n-PrCN)	SbF ₆	1
36	2	8H	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	1
37	2	8H	4(n-BuCN,n-BuCN)	ClO ₄	1

次に、本発明の一般式(4)で示されるジイモニウム塩化合物の具体例を表4～6に示す。表中の記載は表1～3の時と同様である。

表 4

NO. m	A	(R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R 8)	X	n
38 1	4H	4(n-PrCN,n-PrCN)	SbF ₆	2
39 1	4H	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	2
40 1	4H	4(n-PrCN,n-PrCN)	TsO	2
41 1	4H	4(n-PrCN,n-PrCN)	PF ₆	2
42 1	4H	4(n-PrCN,n-PrCN)	BF ₄	2
43 1	4H	4(n-PrCN,n-PrCN)	1,5-NpS	1
44 1	4H	4(EtCN,EtCN)	SbF ₆	2
45 1	4H	4(EtCN,EtCN)	ClO ₄	2
46 1	4H	4(n-BuCN,n-BuCN)	SbF ₆	2
47 1	4H	4(n-BuCN,n-BuCN)	ClO ₄	2
48 1	4H	4(n-BuCN,n-BuCN)	1,5-NpS	1
49 1	4H	3(n-PrCN,n-PrCN)(n-PrCN,n-Bu)	SbF ₆	2

表 5

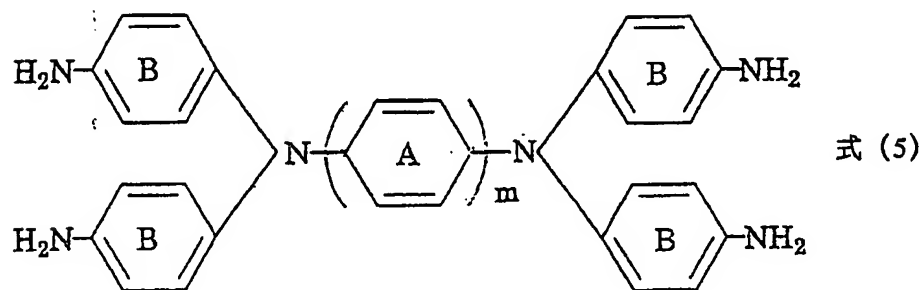
NO.m	A	(R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R 8)	X	n
50 1	4H	3(n-PrCN,n-PrCN)(n-PrCN,n-Bu)	ClO ₄	2
51 1	4H	3(n-Bu,n-Bu)(n-Bu,n-PrCN)	SbF ₆	2
52 1	4H	3(n-Bu,n-Bu)(n-Bu,n-PrCN)	ClO ₄	2
53 1	4H	3(n-Bu,n-Bu)(n-Bu,n-BuCN)	SbF ₆	2
54 1	4H	3(n-Bu,n-Bu)(n-Bu,n-BuCN)	ClO ₄	2
55 1	Cl	4(n-PrCN,n-PrCN)	SbF ₆	2
56 1	Cl	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	2
57 1	Cl	4(n-PrCN,n-PrCN)	1,5-NpS	1
58 1	Cl	4(EtCN,EtCN)	ClO ₄	2
59 1	Cl	4(n-BuCN,n-BuCN)	SbF ₆	2
60 1	Cl	4(n-BuCN,n-BuCN)	ClO ₄	2
61 1	Cl	4(n-BuCN,n-BuCN)	1,5-NpS	1

表 6.

NO.	A	(R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R 8)	X	n	
60	1	Cl	4(n-BuCN,n-BuCN)	ClO ₄	2
61	1	Cl	4(n-BuCN,n-BuCN)	1,5-NpS	1
62	1	Cl	3(n-PrCN,n-PrCN)(n-PrCN,n-Bu)	ClO ₄	2
63	1	Cl	3(n-Bu,n-Bu)(n-Bu,n-PrCN)	SbF ₆	2
64	1	Cl	3(n-Bu,n-Bu)(n-Bu,n-BuCN)	ClO ₄	2
65	1	2Br(2,5)	4(n-PrCN,n-PrCN)	SbF ₆	2
66	1	2Br(2,5)	4(n-BuCN,n-BuCN)	SbF ₆	2
67	1	CH ₃	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	2
68	1	CH ₃	4(n-BuCN,n-BuCN)	ClO ₄	2
69	1	CH ₂ O	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	2
70	1	4F	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	2
71	1	CN	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	2
72	2	4H	4(n-PrCN,n-PrCN)	SbF ₆	2
73	2	4H	4(n-PrCN,n-PrCN)	ClO ₄	2

本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物は、例えば次の様な方法で得ることができる。

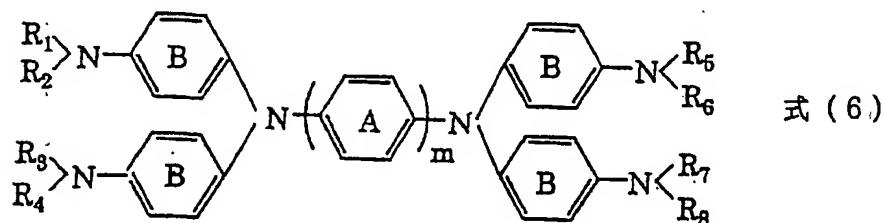
すなわち、ウルマン反応及び還元反応で得られる下記式 (5)



(式中 A、B、m は前記と同じである。)

で表されるアミノ体を、有機溶媒中、好ましくはDMF（ジメチルホルムアミド）、DMI（ジメチルイミダゾリジノン）、NMP（N-メチルピロリドン）等の水溶性極性溶媒中、30～160℃、好ましくは50～140℃でハロゲン化された対応するシアノアルキルと反応させ全置換体を得るか、又は先に所定のモル数のハロゲン化アルキルと反応させた後、ハロゲン化された対応するシアノアルキルと反応させ、下記式（6）で表されるシアノアルキル置換体を得る。

式（6）



（式中A、B、m、R₁～R₈は前記と同じである。）

その後、式（6）のシアノアルキル置換体を、有機溶媒中、好ましくはDMF、DMI、NMP等の水溶性極性溶媒中、0～100℃、好ましくは5～70℃で、所望のアニオンに対応する銀塩を、式（6）のシアノアルキル置換体と等モル量もしくはそれよりもやや過剰添加して、酸化することにより、本発明のアミニウム塩を得ることができる。また、式（6）のシアノアルキル置換体を、酸化剤の量を2倍モル量もしくはやや過剰の量に変える以外は上記と同様にして、酸化することによりジイモニウム塩化合物が得られる。

また、式（5）又は式（6）の化合物のシアノアルキル置換体を酸化剤で酸化し、その反応液に、所望のアニオンの酸もしくは塩を添加して塩交換を行う方法によっても本発明のアミニウム塩又は本発明のジイモニウム塩化合物を合成することが出来る。

上記反応において、使用できる酸化剤は特に限定は無いが、硝酸銀、過塩素酸銀、塩化第二銅等の金属塩酸化剤が好ましい。

このようにして得られる本発明化合物は赤外線吸収能力を有すると共に、優れた耐光安定性及び耐熱安定性を有する。また、色素、特に有機色素と併用することにより、該有機色素の変質を押さえることができる。本発明化合物はこのように優れた性質を有することから、必要に応じて、適当な担体、希釈剤などと共に、赤外線吸収剤若しくは色素特に有機色素の変質防止剤などとして使用するすることができる。また、本発明化合物は光により、光照射前と異なる安定な化学構造に変化することから、光による記録を可能とし、光記録剤としても使用できる。

また、本発明化合物を含む成形体、例えばフィルム若しくは板状体等の樹脂成形体、又は本発明化合物を含む樹脂層等を有する樹脂、ガラス、金属、セラミック、陶器などからなる成形体は、赤外線カットフィルター、光記録媒体等として使用することができる。

本発明の光記録媒体は、基板上に記録層を有するもので、該記録層は上記の本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を含有することを特徴とする。この記録層は、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物単独で含有されていても良く、またバインダー等の各種添加剤と混合して含有されていても良い。この場合、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物により情報が記録される。

また、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を、有機色素により情報が記録される光記録媒体の記録層に含有させることによって、該光記録媒体の耐光性を向上させることができる。このような光記録媒体も本発明の光記録媒体の一種である。

光記録媒体において、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物と併用しうる有機色素としては、一般的に知られている色素、例えばシアニン系色素、スクワリリウム系色素、インドアニリン系色素、フタロシアニン系色素、アゾ系色素、メロシアニン系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノロン系色素、ビリリウム系色素等が挙げられる。

これらの有機色素 1 モルに対して、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩

化合物は、一般的に 0.01 ~ 10 モル、好ましくは 0.03 ~ 3 モル使用される。

本発明の光記録媒体は、基板上に本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩及び所望により色素を含有する記録層を設けたもので、必要に応じ、反射層、保護層が設けられる。基板としては既知のものを任意に使用することが出来る。例えば、ガラス板、金属板又はプラスチック板もしくはフィルムがあげられ、これらを製造するためのプラスチックとしてはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、メタクリル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、非晶質ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂等があげられる。基板の形状については、ディスク状、カード状、シート状、ロールフィルム状等種々のものがあげられる。

ガラス又はプラスチック基板には記録時のトラッキングを容易にするために案内溝を形成させてもよい。また、ガラス又はプラスチック基板にはプラスチックバインダー又は無機酸化物、無機硫化物等の下引き層を設けてもよく、下引層は基板より熱伝導率の低いものが好ましい。

本発明の光記録媒体における記録層は、例えば、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物、より好ましくは本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物と他の有機色素を公知の有機溶剤、例えばテトラフルオロプロパノール(TFP)、オクタフルオロペンタノール(OFPP)、ダイアセトンアルコール、メタノール、エタノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジクロロエタン、イソホロン、シクロヘキサノン等に溶解し、必要に応じて、適当なバインダーを加え、その溶液をスピンコーター、バーコーター、ロールコーター等により基板上に塗布することにより得ることが出来る。その他の方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法もしくは基板を溶液中に漬けるディッピング法によっても得ることができる。ここにおいてバインダーとしてはアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂等が使

用されうる。

記録層の膜厚は、記録感度や反射率を考慮すると、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.02\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ である。

本発明の光記録媒体には、必要により記録層の下に下引層を、また記録層上に保護層を設けることが出来、さらに記録層と保護層の間に反射層を設けることが出来る。反射層を設ける場合、反射層は金、銀、銅、アルミニウム等、好ましくは金、銀、もしくはアルミニウムの金属で構成され、これらの金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。このものは真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等で成膜される。このような反射層の厚さは、 $0.02\sim 2\mu\text{m}$ である。反射層の上に設けられることのある保護層は、一般に、紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗装した後、紫外線を照射し、塗膜を硬化させて形成されるものである。その他、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂等も保護膜の形成材料に用いられる。このような保護膜の厚さは、通常、 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ である。

本発明の光記録媒体における情報の記録、あるいは画像の形成はレーザー、例えば、半導体レーザー、ヘリウム-ネオンレーザー、He-Cdレーザー、YAGレーザー、Arレーザー等の集光したスポット状の高エネルギービームを基板を通して、もしくは基板と反対側から記録層に照射することにより行われ、情報あるいは画像の読み出しは、低出力のレーザービームを照射することにより、ビット部とビットが形成されていない部分の反射光量もしくは透過光量の差を検出することにより行われる。

本発明の赤外線カットフィルターにおいて、「アミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を含有する」と言った場合、基材の内部に本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物含有することだけではなく、基材の表面に塗布した場合、基材と基材の間に挟まれた状態でもよい。

上記アミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を用いて、赤外線カットフィルタ

一を作製する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば次の方法が利用できる。

例えば、

(1) 樹脂に本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を混練し、加熱成形して樹脂板或いはフィルムを作製する方法、

(2) アミニウム塩又はジイモニウム塩化合物と樹脂モノマー又は樹脂モノマーの予備重合体を重合触媒の存在下にキャスト重合し、樹脂板或いはフィルムを作製する方法、

(3) アミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を含有する塗料を作製し、透明樹脂板、透明フィルム、或いは透明ガラス板にコーティングする方法、

(4) アミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を接着剤に含有させて、合わせ樹脂板、合わせ樹脂フィルム、或いは合わせガラス板を作製する方法、
等である。

(1)の方法において、ベースとなる樹脂としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸等、種々の樹脂が挙げられる。作製方法としては、本発明の化合物をベース樹脂の粉体或いはペレットに添加し、150～350℃に加熱、溶解させた後、成形して樹脂板を作製する方法等が挙げられる。一般式(1)で表される本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物の添加量は、作製する樹脂板或いはフィルムの厚み、吸収強度、可視光透過率によって異なるが、一般的にバインダー樹脂の重量に対して、0.01～30重量%、好ましくは0.03～15重量%使用される。

(2)の方法において、作製される樹脂としてはアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂等が挙げられる。その中でも、硬度、耐熱性、耐薬品性に優れたアクリルシートが得られるメタクリル酸メチルの塊状重合によるキャストイング法が好ましい。また、熱重合させる場合、重合触媒としては公知のラジカル熱重合開始剤が利用できる。加熱温度は、一般的に40～200℃であり、時間は一般的に30分～8時間程度である。また熱重合以外に、光重合開始剤や増感剤を添加して光重合する方法も利用できる。使用量は前記樹脂に対して、0.01

～30重量%、好ましくは0.03～15重量%使用される。

(3)の方法としては、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物をバインダー樹脂及び有機溶媒に溶解させて塗料化する方法等がある。例えば、脂肪族エステル樹脂、アクリル系樹脂、等をバインダーとして用いる事ができる。溶媒としては、ハロゲン系、アルコール系、ケトン系、エステル系の溶媒、或いはそれらの混合物の溶媒を用いることができる。本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物の濃度は、作製するコーティングの厚み、吸収強度、可視光透過率によって異なるが、バインダー樹脂に対して、一般的に0.1～30重量%である。このように作製した塗料は、透明樹脂フィルム、透明樹脂板等の上にスピコンコーター、バーコーター、ロールコーター、スプレー等でコーティングして得ることができる。コーティングの厚みは通常0.1～500 μ m、好ましくは1～100 μ mである。

(4)の方法において、接着剤としては、一般的なシリコン系、ウレタン系、アクリル系等の樹脂用、或いは合わせガラス用の公知な透明接着剤が使用できる。本発明の化合物を0.1～30重量%添加した接着剤を用いて透明な樹脂板同士、樹脂板と樹脂フィルム、樹脂板とガラス、樹脂フィルム同士、樹脂フィルムとガラス、ガラス同士を接着して、フィルターを作製する。

尚、それぞれの方法で混練、混合の際、紫外線吸収剤、可塑剤などの通常の樹脂成形に用いる添加剤を加えても良い。

また、本発明の赤外線カットフィルターは、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物だけでも良いが、他の近赤外線吸収化合物、例えばフタロシアニン系、シアニン系色素等と混ぜて作製しても良い。また、無機金属の近赤外線吸収化合物としては、例えば金属銅或いは硫化銅、酸化銅等の銅化合物、酸化亜鉛を主成分とする金属混合物、タングステン化合物、ITO（インジウムスズ酸化物）、ATO（tin oxide antimony doped）等が挙げられる。

又、フィルターの色調を変えるために、可視領域に吸収を持つ色素を、本発明の効果を阻害しない範囲で加えることも好ましい。又、調色用色素のみを含有す

るフィルターを作製し、後で貼り合わせることもできる。

この様な赤外線カットフィルターは、ディスプレイの前面板に用いられる場合等には、可視光の透過率は高いほど良く少なくとも40%以上、好ましくは50%以上必要である。近赤外のカット領域は800~900nm、より好ましくは800~1000nmであり、その領域の平均透過率が50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下、特に好ましくは10%以下になることが望ましい。

実施例

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明が、これらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中、部は特に特定しない限り重量部を表す。

実施例1 (No. 1のアミニウム塩の合成)

<置換反応>

DMF 16部中にN, N, N', N' -テトラキス (アミノフェニル) -p-フェニレンジアミン 2.2部、4-ブロモブチロニトリル 12部を加え、130℃で10時間反応する。冷却後、液濾過し、この反応液にメタノール 40部を加え、5℃以下で1時間攪拌する。生成した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥し薄茶色結晶 2.8部を得た。

<酸化反応>

DMF 14部中にN, N, N', N' -テトラキス {p-ジ (シアノプロピル) アミノフェニル} -p-フェニレンジアミン 1.0部を加え、60℃に加熱溶解した後、DMF 14部に溶解した六フッ化アンチモン酸銀 0.36部を加え、30分反応する。冷却後析出した銀を濾別する。この反応液に水 20部をゆっくりと滴下し、滴下後15分攪拌する。生成した緑色結晶を濾過し、50部の水で洗浄し、得られたケーキを乾燥して、No. 1のアミニウム塩 1.4部を得た。

λ_{max} 420, 880, 1372 nm (アセトン)

吸光係数 21, 700

分解温度 297°C (TG-DTA)

また、本実施例において、六フッ化アンチモン酸銀の代わりに、それぞれ、過塩素酸銀、六フッ化リン酸銀、四フッ化硼酸銀を用いることにより、化合物No. 2, 4, 5の化合物が得られた。

No. 2化合物

λ_{\max} 418, 884, 1370 nm (アセトン)

吸光係数 18,900

分解温度 235°C (TG-DTA)

No. 4化合物

λ_{\max} 418, 890, 1368 nm (アセトン)

吸光係数 21,200

分解温度 228°C (TG-DTA)

No. 5化合物

λ_{\max} 420, 880, 1376 nm (アセトン)

吸光係数 19,600

分解温度 335°C (TG-DTA)

また、本実施例において、4-ブロモブチロニトリル12部の代わりに、3-ブロモプロピオニトリル11部又は5-ブロモペンチロニトリル13部をそれぞれ使用することにより、化合物No. 7又はNo. 9をそれぞれ得ることができる。

また、本実施例において、4-ブロモブチロニトリル12部の代わりに、まず、N, N, N', N'-テトラキス(アミノフェニル)-p-フェニレンジアミンに対して、等モル量のブロモブタンを反応させ、次いで3倍モル量の3-ブロプロピオニトリルを反応させる以外は、同様に反応することにより、化合物No. 12

の化合物を得ることができる。

実施例 2. (No. 6 のアミニウム塩の合成)

上記実施例 1 の六フッ化アンチモン酸銀の代わりに硝酸銀を用い、その反応液に 1, 5-ジナフタレンスルホン酸を加えて反応させた以外は同様に合成し、No. 6 のアミニウム塩 1.0 部を得た。

λ_{\max} 420, 886, 1320 nm (アセトニトリル)

吸光係数 25, 700

分解温度 161°C (TG-DTA)

また、本実施例において、1, 5-ジナフタレンスルホン酸の代わりに p-トルエンスルホン酸を使用することにより、化合物 No. 3 のアミニウム塩が得られる。

その他の表 1～3 に本発明のアミニウム塩として例示した化合物についても上記実施例 1 又は 2 と同様にまず、置換反応で対応するフェニレンジアミン誘導体を合成し、それを目的化合物に対応する銀塩等で酸化するか、前記の酸化剤で酸化した後、目的化合物に対応する陰イオンを反応させることにより、それぞれの化合物を合成できる。

実施例 3 (No. 38 のジイモニウム塩化合物の合成)

<置換反応>

DMF 16 部中に N, N, N', N' -テトラキス (アミノフェニル) -p-フェニレンジアミン 2.2 部、4-プロモブチロニトリル 12 部を加え、130°C で 10 時間反応する。冷却後、液濾過し、この反応液にメタノール 40 部を加え、5°C 以下で 1 時間攪拌する。生成した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥し薄茶色結晶 2.8 部を得た。

<酸化反応>

DMF 14 部中に N, N, N', N' -テトラキス {p-ジ (シアノプロピル) アミノフェニル} -p-フェニレンジアミン 1.0 部を加え、60°C に加熱溶解

した後、DMF 14部に溶解した六フッ化アンチモン酸銀0.73部を加え、30分反応する。冷却後析出した銀を濾別する。この反応液に水20部をゆっくりと滴下し、滴下後15分攪拌する。生成した黒色結晶を濾過し、50部の水で洗浄し、得られたケーキを乾燥して、No. 38の化合物1.4部を得た。

λ_{\max} 1042 nm (アセトニトリル) 吸光係数 89,000

分解温度 235°C (TG-DTA)

また、本実施例において、4-ブロモブチロニトリル12部の代わりに、3-ブロモプロピオニトリル11部又は5-ブロモペンチロニトリル13部をそれぞれ使用することにより、化合物No. 44又はNo. 46をそれぞれ得ることができる。

No. 46化合物

λ_{\max} 1084 nm (ジクロロメタン)

吸光係数 96,000

分解温度 253°C (TG-DTA)

また、本実施例において、4-ブロモブチロニトリル12部の代わりに、まず、N, N, N', N'-テトラキス(アミノフェニル)-p-フェニレンジアミンに対して、等モル量のブロモブタンを反応させ、次いで3倍モル量の3-ブロモプロピオニトリルを反応させる以外は、同様に反応することにより、化合物No. 49のジイモニウム塩化合物を得ることができる。

実施例4 (No. 39のジイモニウム塩化合物の合成)

上記実施例3の六フッ化アンチモン酸銀の代わりに過塩素酸銀を用いた以外は同様に合成し、No. 39の化合物1.4部を得た。

λ_{\max} 1042 nm (アセトニトリル) 吸光係数 87,000

分解温度 254°C (TG-DTA)

また、本実施例において、過塩素酸銀の代わりに、それぞれ、六フッ化リン酸銀、四フッ化硼酸銀を用いることにより、化合物No. 41、42のジイモニウ

ム塩化合物が得られる。

No. 41 化合物

λ_{\max} 1042 nm (アセトニトリル)

吸光係数 90,000

分解温度 240°C (TG-DTA)

No. 42 化合物

λ_{\max} 1042 nm (アセトニトリル)

吸光係数 87,000

分解温度 214°C (TG-DTA)

実施例 5 (No. 43 のジイモニウム塩化合物の合成)

上記実施例 3 の六フッ化アンチモン酸銀の代わりに硝酸銀を用い、その反応液に 1,5-ジナフタレンスルホン酸を加えて反応させた以外は同様に合成し、No. 43 の化合物 1.0 部を得た。

λ_{\max} 1042 nm (アセトニトリル) 吸光係数 90,000

分解温度 238°C (TG-DTA)

また、本実施例において、1,5-ジナフタレンスルホン酸の代わりに p-トルエンスルホン酸を使用することにより、化合物 No. 40 のジイモニウム塩化合物が得られる。

表 4～6 に例示したその他のジイモニウム塩化合物についても上記実施例 3～5 と同様に、目的化合物に対応するフェニレンジアミン誘導体を合成し、それを目的化合物に対応する銀塩で酸化するか、前記した酸化剤で酸化した後、必要に応じて、目的化合物に対応する陰イオンを反応させることにより、合成できる。

実施例 6 (記録媒体例)

前記実施例 1 で得られた No. 1 のアミニウム塩 0.02 部とシアニン色素 (0

M-57、富士写真フィルム株式会社製) 0.10部をテトラフルオロプロパノール10部に溶解し、0.2 μ mのフィルターを通過させて塗布液を得た。この溶液5mlをグループ付5インチポリカーボネート樹脂基板上にピペットにて滴下し、スピンコーターにて塗布、乾燥し、有機薄膜記録層を形成した。塗布膜の最大吸収波長は719nmであった。得られた塗布膜に金をスッパッタリング法で製膜し、反射層として、光記録媒体を作製した。得られた光記録媒体をCD-R用記録再生機で評価したところ、記録、再生が可能であった。

実施例7 (記録媒体例)

前記実施例1で得られたNo. 38のジイモニウム塩化合物0.02部とシアニン色素 (OM-57、富士写真フィルム株式会社製) 0.10部をテトラフルオロプロパノール10部に溶解し、0.2 μ mのフィルターを通過させて塗布液を得た。この溶液5mlをグループ付5インチポリカーボネート樹脂基板上にピペットにて滴下し、スピンコーターにて塗布、乾燥し、有機薄膜記録層を形成した。塗布膜の最大吸収波長は719nmであった。得られた塗布膜に金をスッパッタリング法で製膜し、反射層として、光記録媒体を作製した。得られた光記録媒体をCD-R用記録再生機で評価したところ、記録、再生が可能であった。

実施例8 (赤外線カットフィルター、耐光安定性試験、耐熱安定性試験)

テトラフルオロプロパノール10部に前記実施例3で得られたNo. 38のジイモニウム塩化合物0.1部を溶解し、その溶液約1mgをポリカーボネート基盤に回転速度2000rpmでスピンコートし、本発明の赤外線カットフィルターを得た (実施例8-1)。

上記と同様にNo. 1化合物の代わりに、それぞれNo. 39化合物 (実施例8-2)、No. 41化合物 (実施例8-3)、No. 43化合物 (実施例8-4)、No. 46化合物 (実施例8-5) を用いて同様にして赤外線カットフィルターを作成した。

得られた赤外線カットフィルターをスガ試験機株式会社製紫外線ロングライフカーボンアーク耐光試験機 (ブラックパネル温度63°C) に入れ、基盤側から光

を照射させ、5 時間、10 時間、20 時間で耐光安定性試験を行った。

また、得られた赤外線カットフィルターを80℃の熱風乾燥機で1日、4日、7日で耐熱安定性試験を行った。試験後、いずれも色素残存率を分光光度計にて測定した。

なお、比較例としてNo. 38のジイモニウム塩化合物の代わりにテトラキス{p-ジ(n-ブチル)アミノフェニル}フェニレンジイモニウムの六フッ化アンチモン酸塩に変えた以外は同様にして赤外線カットフィルターを作成し、評価した。耐光試験の結果を表7に、耐熱試験の結果を表8に示す。

表7 (耐光安定性試験)

色素残存率 (%)

実施例番号	初期	10 h後	20 h後
実施例8-1	100	94.1	82.4
実施例8-2	100	88.4	85.8
実施例8-3	100	90.7	88.4
実施例8-4	100	83.8	77.2
実施例8-5	100	92.4	87.2
比較例	100	77.0	70.8

表8 (耐熱安定性試験)

色素残存率 (%)

実施例番号	初期	1日後	4日後	7日後
実施例8-1	100	90.3	83.1	74.7
実施例8-2	100	93.5	91.1	86.4
実施例8-3	100	95.7	89.2	78.2
実施例8-4	100	94.7	68.8	22.2
実施例8-5	100	83.0	63.6	47.4
比較例	100	75.0	16.7	9.2

実施例 9 (赤外線カットフィルター)

前記実施例 3 で得られた No. 38 のジイモニウム塩化合物を PMMA (ポリメチルメタアクリレート) に対して、0.03% 添加し、温度 200℃ で射出成形し、厚さ 1mm と 3mm のフィルターを得た。得られたフィルターの 800 ~ 1000nm での平均光線透過率を、分光光度計にて測定したところ、厚さ 1mm のフィルターでは 20%、3mm のフィルターでは 3% であった。

実施例 10 (耐光安定性試験)

テトラフルオロプロパノール 10 部にシアニン色素 (OM-57) 0.1 部を溶解し、その溶液に前記各実施例で得られた No. 1 のアミニウム塩 (試料 1) 又は No. 6 のアミニウム塩 (試料 2) 0.01 部を添加し、塗液を作成した。得られた塗液をポリカーボネート基板にてスピンコートし、色素膜を作成した。得られた色素膜をスガ試験機株式会社製紫外線ロングライフカーボンアーク耐光試験機 (ブラックパネル温度 63℃) に入れ、基板側から光を照射し、5 時間、20 時間で耐光安定性試験を行った。その後、シアニン色素の残存率を分光光度計にて測定した。結果を表 9 に示す。

なお、No. 1 のアミニウム塩の代わりにテトラキス {p-ジ (n-ブチル) アミノフェニル} フェニレンアミニウムの六フッ化アンチモン酸塩 (比較試料 1) を用いた以外は同様にして色素膜を作成し、評価し、結果を表 4 に示した。

表 9 (耐光安定性試験)

シアニン色素の残存率 (%)

	初期	5 時間後	10 時間後	20 時間後
試料 1	100	83	72	30
試料 2	100	84	77	60
比較試料 1	100	81	69	16

実施例 11 (赤外線カットフィルター、耐光安定性試験、耐熱安定性試験)

テトラフルオロプロパノール 10 部に前記実施例 1 で得られた No. 1 のアミニウム塩 0.1 部を溶解し、その溶液約 1 mg をポリカーボネート基盤に回転速度 2000 rpm でスピンコートし、本発明の赤外線カットフィルターを得た。得られた赤外線カットフィルターをスガ試験機製紫外線ロングライフカーボンアーク耐光試験機（ブラックパネル温度 63℃）に入れ、基盤側から光を照射させ、10 時間、20 時間で耐光安定性試験を行った。また、得られた赤外線カットフィルターを 80℃の熱風乾燥機で 1 日、7 日で耐熱安定性試験を行った。試験後、いずれも色素残存率を分光光度計にて測定した。耐光安定性試験の結果を表 10 に、耐熱安定性試験の結果を表 11 に示す。

なお、比較例として No. 1 のアミニウム塩の代わりにテトラキス {p-ジ(n-ブチル) アミノフェニル} フェニレンアミニウム塩の六フッ化アンチモン酸塩に変えた以外は同様にして赤外線カットフィルターを作成し、評価した。結果を表 10 及び表 11 に示す。

表 10（耐光安定性試験）

各アミニウムの残存率（％）

	初期	10 時間後	20 時間後
実施例 11	100	90.0	85.6
比較例	100	80.1	55.5

表 11（耐熱安定性試験）

各アミニウムの残存率（％）

	初期	1 日後	7 日後
実施例 11	100	95.0	70.6
比較例	100	31.5	変色

実施例 12（耐光安定性試験）

テトラフルオロプロパノール 10 部にシアニン色素（OM-57）0.1 部を溶解し、その溶液に前記実施例 3 で得られた No. 38 のジイモニウム塩化合物

(試料 1) 又は No. 39 のジイモニウム塩化合物 (試料 2) 0.01 部を添加し、塗液を作成した。得られた塗液をポリカーボネート基板にスピンコートし、色素膜を作成した。得られた色素膜をスガ試験機株式会社製紫外線ロングライフカーボンアーク耐光試験機 (ブラックパネル温度 63°C) に入れ、基板側から光を照射し、5 時間、20 時間で耐光安定性試験を行った。その後、シアニン色素の残存率を分光光度計にて測定した。結果を表 4 に示す。なお、No. 1 化合物の代わりにテトラキス {p-ジ (n-ブチル) アミノフェニル} フェニレンジイモニウムの六フッ化アンチモン酸塩 (比較試料 1) を用いた以外は同様にして色素膜を作成し、評価し、結果を表 12 に示した。

表 12 (耐光安定性試験)

シアニン色素の残存率 (%)

	初期	5 h 後	20 h 後
試料 1	100	81	59
試料 2	100	80	37
比較試料 1	100	81	16

実施例 13 (耐熱安定性試験)

テトラフルオロプロパノール 10 部に前記実施例 3 で得られた No. 38 のジイモニウム塩化合物 0.1 部を溶解し、その溶液をポリカーボネート基板にスピンコートし、記録膜 (試料 3) を作成した。得られた記録膜を 80°C の熱風乾燥機で 1 日、4 日、7 日で耐熱安定性試験を行った。試験後、No. 38 のジイモニウム塩化合物の残存率を分光光度計にて測定した。耐熱試験の結果を表 13 に示す。なお、No. 38 のジイモニウム塩化合物の代わりにテトラキス {p-ジ (n-ブチル) アミノフェニル} フェニレンジイモニウムの六フッ化アンチモン酸塩 (比較試料 2) を用いた以外は同様にして記録膜を作成し、評価し、結果を表 13 に示した。

表 1 3 (耐熱安定性試験)

	各ジイモニウムの残存率 (%)			
	初期	1 日後	4 日後	7 日後
試料 3	1 0 0	9 0 . 3	8 3 . 1	7 4 . 7
比較試料 2	1 0 0	7 5 . 0	1 6 . 7	9 . 2

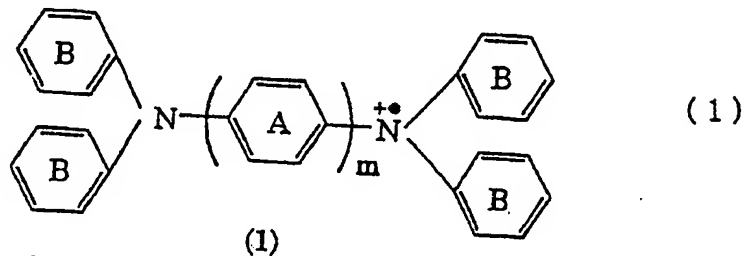
【発明の効果】

本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物は、極大吸収波長が 9 0 0 n m 以上であり、耐熱性及び耐光性に優れており、光記録媒体の記録層用の素材として使用できる。また、有機色素の耐光性を大幅に向上することができるので、例えば光記録媒体の記録層に当たる有機色素薄膜に、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を含有させた場合、繰り返し再生における耐久性及び耐光安定性を著しく向上させた光記録媒体を提供することができる。さらに、本発明のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物は、赤外部に極大吸収を持ち、また耐熱性及び耐光性が良好であることから、赤外線カットフィルム、断熱フィルム及びサングラスなどにも用いられる。

請求の範囲

1. アミニウムカチオン又はジイモニウムカチオンとアニオンとからなる塩において、

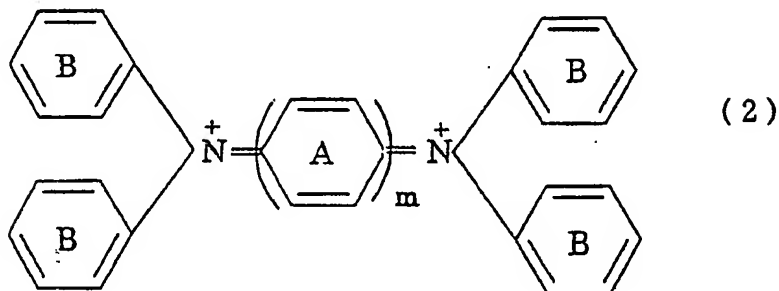
アミニウムカチオンが下記式 (1)



(上記式中、mは1又は2の整数である。)

で示される骨格構造を有し、また

ジイモニウムカチオンが下記式が下記式 (2)



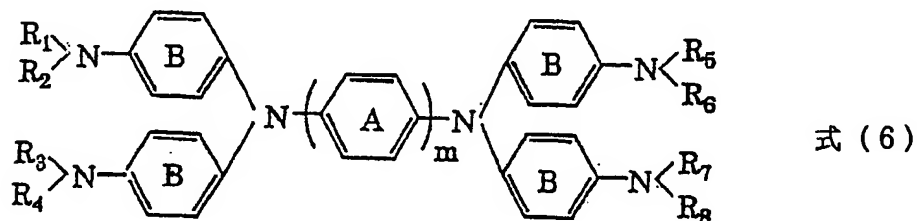
(上記式中、mは1又は2の整数である。)

で示される骨格構造を有し、かつ

式 (1) 及び式 (2) において、環Aに結合した2つの窒素原子 (式 (2) では4級窒素原子) に結合する4つのフェニル基Bのそれぞれの4位に、置換基を有していてもよいアミノ基が結合しており、該4つのアミノ基の少なくとも1つが、置換基として、シアノアルキル基を有することを特徴とするアミニウムカチオン又はジイモニウムカチオンであるアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。

2. シアノアルキル基がシアノ (C1～C5) アルキル基である請求の範囲第1項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。

3. 4つのアミノ基の全てにシアノアルキル基が結合している請求の範囲第1又は2項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。
4. シアノアルキル基が結合しているアミノ基がジ(シアノアルキル)アミノ基である請求の範囲第3項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。
5. シアノアルキル基がシアノプロピル基である請求の範囲第4項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物。
6. 請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を含む成形体若しくは該アミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を含む層を有する成形体。
7. 請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を記録層に含有することを特徴とする光記録媒体。
8. 請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を含有する層を有する赤外線カットフィルター。
9. 請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を有効成分とする赤外線吸収剤。
10. 請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一項に記載のアミニウム塩又はジイモニウム塩化合物を有効成分とする色素の変質防止剤
11. 下記式(6)



(上記式中、mは1又は2の整数である。)

(式中、環A、Bは更に1ないし4個の置換基を有していても良いベンゼン環を示し、R₁～R₈は水素原子又は炭素数1から8のアルキル基であり、その少なくとも1つはシアノ置換アルキル基である。mは1又は2の整数である。)

で表される、N, N, N', N' -テトラキス (アミノフェニル) - p - フェニレンジアミンのシアノアルキル置換体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/03289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C07C255/24, C07C255/61, C09B55/00, C09B57/00, C09K3/00, C09K15/22, B41M5/26, G02B5/22, G11B7/24 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C07C255/24, C07C255/61, C09B55/00, C09B57/00, C09K3/00, C09K15/22, B41M5/26, G02B5/22, G11B7/24 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-178808, A (Canon Inc.), 20 July, 1993 (20. 07. 93) (Family: none)	1-11
A	JP, 63-226642, A (Canon Inc.), 21 September, 1988 (21. 09. 88) & US, 63226642, A	1-11
A	JP, 60-228194, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 13 November, 1985 (13. 11. 85) & EP, 153736, A2 & US, 4581317, A & US, 4681834, A	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 8 September, 1999 (08. 09. 99)		Date of mailing of the international search report 21 September, 1999 (21. 09. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/03289

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07C255/24, C07C255/61, C09B55/00, C09B57/00, C09K3/00, C09K15/22,
B41M5/26, G02B5/22, G11B7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07C255/24, C07C255/61, C09B55/00, C09B57/00, C09K3/00, C09K15/22,
B41M5/26, G02B5/22, G11B7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-178808, A (キャノン株式会社) 20.7月. 1993 (20.07.93) (ファミリーなし)	1~11
A	JP, 63-226642, A (キャノン株式会社) 21.9月. 1988 (21.09.88) &US, 63226642, A	1~11
A	JP, 60-228194, A (イー・アイ・デューボ・ソート・システム・アンド・カンパニー) 13.11月. 1985 (13.11.85) &EP, 153736, A2 &US, 4581317, A &US, 4681834, A	1~11

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.99

国際調査報告の発送日

21.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443